

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11193354
PUBLICATION DATE : 21-07-99

APPLICATION DATE : 26-12-97
APPLICATION NUMBER : 09370480

APPLICANT : FUJI SHIKISO KK;

INVENTOR : UEDA TSUTOMU;

INT.CL. : C09C 1/04 A61K 7/42 C01B 33/12 C08K 9/02 C09D 5/32 C09D 7/12 C09J 11/04

TITLE : SILICA-COATED ZINC OXIDE PARTICLE, ITS PREPARATION, AND COMPOSITION CONTAINING IT

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain silica-coated zinc oxide particles improved in chemical resistance, dispersibility, ultraviolet screening effect, transparency, and safety by surface-coating zinc oxide with silica to lower the photocatalytic activity of the zinc oxide.

SOLUTION: A dispersion is obtained by dispersing zinc oxide in a 1-5C alcohol containing 5-100 wt.%, based on the zinc oxide, dispersant selected among ethylcellulose, polyvinyl butyral resins, polyvinyl alcohol resins, acrylic resins, phosphoric ester activators, and unsaturated carboxylic acids. An alkoxysilane, an alkylalkoxysilane or an oligomer thereof is added to the dispersion and hydrolyzed in the presence of a catalyst to surface-coat the zinc oxide with 5-100 wt.%, based on the weight of the zinc oxide, silica. The obtained silica-coated zinc oxide particles comprise at least 90 wt.% particles having a particle diameter of 0.1-9.0 μm and have a mean article diameter of 0.5-5.0 μm . The hydrolysis catalyst is exemplified by hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric acid, formic acid, acetic acid, oxalic acid, ammonia water, or ammonium hydroxide.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-193354

(43)公開日 平成11年(1999) 7 月21日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 C 1/04

A 6 1 K 7/42

C 0 1 B 33/12

C 0 8 K 9/02

C 0 9 D 5/32

C 0 9 C 1/04

A 6 1 K 7/42

C 0 1 B 33/12

C 0 8 K 9/02

C 0 9 D 5/32

審査請求 未請求 請求項の数4 書面 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-370480

(22)出願日

平成9年(1997)12月26日

(71)出願人 591075467

富士色素株式会社

兵庫県川西市小花2丁目23-2

(72)発明者 堂道 剛

兵庫県川西市小花2丁目23番2号 富士色素株式会社内

(72)発明者 槇田 幸一郎

兵庫県川西市小花2丁目23番2号 富士色素株式会社内

(72)発明者 吉田 美作

兵庫県川西市小花2丁目23番2号 富士色素株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリカ被覆酸化亜鉛粒子、その製法及びその粒子を含有する 組成物

(57)【要約】

【目的】 高い紫外線遮断効果を有し、かつ透明性をも併せ持った酸化亜鉛を提供する。

【構成】 本発明は、酸化亜鉛にSiO₂として5～100重量%の不定形シリカを複合させて得られるシリカ被覆酸化亜鉛を提供するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化亜鉛粒子において、その表面が酸化亜鉛重量の5重量%以上100重量%以下のシリカで被覆され、かつ被覆粒子は90重量%以上が粒径0.1 μ m以上、9.0 μ m以下、平均粒径が0.5 μ m以上、5.0 μ m以下の範囲にあることを特徴とするシリカ被覆酸化亜鉛粒子。

【請求項2】 化粧品に請求項1に記載のシリカ被覆酸化亜鉛粒子を配合したことを特徴とする組成物。

【請求項3】 塗料、接着剤、樹脂成形品のいずれかに請求項1に記載のシリカ被覆酸化亜鉛粒子を配合したことを特徴とする組成物。

【請求項4】 有機分散媒体中に分散剤を用いて酸化亜鉛粒子を分散させ、アルコキシシラン又は、アルキルアルコキシシランもしくは、それらの低重合体をこの分散系中でゲル化反応させることを特徴とする、シリカ被覆酸化亜鉛粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、酸化亜鉛を用いる紫外線遮蔽の技術分野に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外線は皮膚に対して悪影響を及ぼすことが知られており、UVBと呼ばれる波長領域280～320nmの紫外線は紅斑水泡等の炎症を引き起こし、UVAと呼ばれる波長領域320～400nmの紫外線はメラニン生成を促して、皮膚の褐色化を引き起こすことが知られている。このような紫外線の皮膚に対する悪影響の対策として、従来より多種多様な日焼け止め化粧料が知られている。これらの化粧料に用いられてきた紫外線防止のための成分としては、大別すると有機系と無機系の紫外線遮蔽剤に分けることができる。

【0003】有機系の紫外線遮蔽剤は、光吸収特性に優れ微粒子化も比較的簡単だが、無機系のものと比較すると耐光性が弱く、長期間に亘り紫外線遮蔽能を安定して維持できない点に問題があった。また、これを配合した化粧料を繰り返し皮膚と接触させるとアレルギー症状を引き起こす可能性も指摘されており、化粧料に配合可能な量が法的に規制されているものもあるように、安全性の面で問題がある。

【0004】一方、無機系のものには、金属酸化物が用いられ、それらは耐光性や人体に対する安全性に優れている。しかし、有機系に比べて一般的に粒径が大きいので、体積当たりの表面積は小さく、それに伴い紫外線に対する吸収能も小さくなる。そこで、紫外線遮蔽効果を上げるため、多くの量を配合してかつ、そのものの持つ光散乱能をも併用しなければならず、ひいては、可視領域の光透過性が低下して十分に透明にならないという問題があった。

【0005】無機系の紫外線遮蔽材料としては、一般的

には酸化チタンが最もよく用いられるが、これは可視領域の透明性に問題があるうえに、UVA領域に吸収を持っていないという致命的な欠点を持つ。

【0006】酸化亜鉛は、紫外線を遮蔽する機能を持ち、酸化チタンと比較すると、特に320nm以上のUVA領域に吸収帯があり、さらに可視領域での透明性に優れている。また、このものは、耐光性や人体に対する安全性にも優れており、紫外線遮蔽材料として好ましい無機金属酸化物である。

【0007】しかし、酸化亜鉛自体がn型半導体であり光触媒活性を持つため、微粒子化した場合に光触媒活性が非常に強くなり、これを紫外線防止のための化粧料や樹脂組成物として配合したとき、他の配合成分に作用して分解や変質等の現象を誘起するという問題が生じている。

【0008】酸化亜鉛を紫外線遮蔽剤として効率良く使用することを考えた場合、光学的には粒径を細かくした方がよい。酸化亜鉛を微粒子化すれば、その表面積が増えるに従って紫外部にピークをもつ吸収が増大し、可視部の透明性を阻害する散乱の影響が小さくなる。言い換えると、微粒子化により、紫外部の遮蔽力が増すと共に、可視部の透明性も上がり、紫外線遮蔽剤としてより適した光学特性が得られることとなる。

【0009】しかし、酸化亜鉛は、亜鉛金属が両性金属なので化学的にも酸やアルカリに弱く、特に微粒子化して表面積が増大すれば粒子表面は薬品に侵され易くなる。酸化亜鉛の表面が薬品で侵されることで再凝集が起こり結果として粒径が大きくなったり、変質して他の成分に悪影響を与えたりして、その使用が問題となっていた。また、酸化亜鉛に対して表面処理を行う場合にも耐薬品性に欠けるために、大きなpH変化を伴う処理は行えなかった。

【0010】さらに、酸化亜鉛を化粧料として乳液やクリームに配合した場合、原料中に含まれる増粘剤や乳化剤等のアニオン残基と酸化亜鉛は反応してしまう。一例として、化粧品材料として多用される高級脂肪酸と反応して亜鉛塩の結晶を生成することが知られており、酸化亜鉛を配合することにより、その化粧料の安定な組成の保持については品質保持がままらなくなるという問題が、酸化亜鉛の化粧品分野での適用範囲を著しく狭めていた。

【0011】無機の紫外線遮蔽材は、その比重が大きいため分散した状態を安定に保つことが難しく、分散の過程で一時的に粒径を細かくすることができても、過分散により再凝集したり、沈降によるハードケーキが生じたりする。例えば、これを配合した化粧料を用いたときには、透明性が著しく損なわれているため、肌が青白くすんでしまい化粧料としての製品価値を損なうといった問題もあり、その微粒子化における粒度の制御を容易にさせる技術の開発も望まれていた。

【0012】以上のように酸化亜鉛粒子は、好ましい特性を有しながら、種々の難点があるため実用化に制約が多かった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上に述べた従来の欠点を解決することにより、酸化亜鉛の光触媒活性を低下させ、耐薬品性を改善し、さらに易分散性の賦与により、酸化亜鉛の高い紫外線遮蔽効果を損なうことなく透明性、安全性をも併せ持つ材料を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明では、酸化亜鉛表面をシリカ被覆することで課題解決を目指すものである。以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0015】本発明のシリカ被覆酸化亜鉛粒子は、その一例としてゾルーゲル法によるシリカ被覆で実現される。以前より、低温でガラスのような非晶質金属酸化物を得る方法としては、ゾルーゲル法がよく知られている。（作花清夫著「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社1988年参照）このゾルーゲル法は、金属化合物の溶液を加水分解、重縮合させることにより先ずゾルを形成させ、さらにその反応を進めることによりゲルとして、このゲルを加熱することにより、金属酸化物の固体を得るものである。出発物質となる金属化合物として最も良く知られているものは、金属アルコキシドである。シリカガラス膜のゾルーゲル法による一般的な形成過程を以下に述べる。

【0016】金属化合物としてのケイ素のアルコキシド、例えばテトラエトキシシランを用いた場合、このアルコキシドをアルコール等の溶媒に溶解し、触媒を加えることにより溶液中でケイ素に結合したのアルコキシル基が加水分解を受け、この加水分解物の重合により一次元重合体粒子が生成していわゆるゾルができる。さらに、このゾル中でいくつかの粒子が集まってできたクラスターが、加水分解・重合反応の進行によって成長することでゾル粘度が次第に増大し、ついには溶液はゲルとなる。こうして得られたガラスゲル膜の焼成を行い、溶媒を蒸発させると共に未反応部分の重合を促進し、強度の強いガラス薄膜とする。本発明によるガラス薄膜は、上述のゾルーゲル法において低温で形成されるガラス薄膜であり、この場合のガラスとは非晶質金属酸化物のことをさす。

【0017】以上がゾルーゲル法によるガラスゲル薄膜の一般的な製法だが、この方法を利用して微粒子表面にシリカ被覆ゲル薄膜を形成することが想定され、酸化亜鉛に対し上記のシリカ薄膜で被覆処理を行うことで、酸化亜鉛表面が直接他の材料と接触しなくなり、周辺の材料との相互作用による悪影響を抑制して、酸化亜鉛の紫外線遮蔽材料としての適用範囲を広げることが期待できる。

【0018】本発明のシリカ被覆酸化亜鉛を製造するには、適当な粒子径をコントロールするために分散して使用することが必要である。酸化亜鉛をアルコール中に適当な大きさに分散するには、分散安定化のための分散剤を使用しなければならない。この分散剤は、ゾルーゲル法による表面処理を阻害しないように、金属アルコキシドや触媒の存在下でも、酸化亜鉛を均一に分散することのできる分散剤を選ばなくてはならない。

【0019】そこで金属アルコキシド溶液中でも均一に分散させる分散剤の探索を進めたところ、酸化亜鉛分散の手段として、アルコールに可溶でありしかも金属アルコキシドと相溶性があり、かつ酸化亜鉛に対して吸着した上で分散力を発揮する物質を用いれば、優れた分散液が得られることを見出した。

【0020】分散剤につき種々探索した結果、次に掲げたものにより安定した品質のシリカ被覆酸化亜鉛を得ることができた。

1. エチルセルロース。

例えば、ダウケミカル（株）製エトセル7。

2. ポリビニルブチラール樹脂。

例えば、積水樹脂化学工業（株）製エスレックBL-

1。

3. ポリビニルアルコール樹脂。

例えば、日本合成化学工業（株）製ゴーセランL-0301。

4. アクリル樹脂。

例えば、日本シェラック（株）製ハイテック532。

5. リン酸エステル系活性剤。

例えば、旭電化工業（株）製デスコールA-200。

6. 不飽和ポリカルボン酸。

例えば、ビックケミー（株）製ビック104S。

【0021】反応液中での分散不良やシリカ被膜形成阻害等の問題で、上記のもの以外の分散剤では、本法における酸化亜鉛のシリカ被膜処理に対して有効なものは見い出せなかった。

【0022】なお、これらの分散剤の添加量は酸化亜鉛に対して5～100重量%が好ましい。

【0023】また、金属アルコキシドは一般的に $M(OR)_n$ で表される。ここでMは金属元素、ORはアルコキシル基、nは金属の酸化数である。本発明において被覆するシリカの前駆体として用いる金属アルコキシドとしては、 $Si(OR)_4$ が使われるが、それ以外にも $R'_4 - n Si(OR)_n$ （ R' ；アルキル基）を単独または混合して、流水性の向上といった目的に使うことが出来る。

【0024】また、Si以外のZn、Ti、Al、Fe、Co、Ni等からなる金属アルコキシドを目的によりSiアルコキシドに混合して使うことが出来る。例えば、屈折率を調整する場合にはTiやZn、強度や耐アルカリ性の向上が必要な場合にはZr、耐候性をより向

上させたい場合にはNi等のアルコキシドを混合することが有益である。

【0025】また、本発明で使用される $\text{Si}(\text{OR})_4$ 及び $\text{R}'_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ のR及びR'としては、一般に炭素数1～12のアルキル基又は、このアルキル基の水素原子がフッ素原子に置換したフルオロアルキル基が望ましい。さらに、金属アルコキシドを溶解させるアルコールとしては、上記炭素数の増加と共にそのアルコール溶液の粘度が高くなるので、この点を考慮して適宜選択すればよい。一般的に使用可能なアルコールとしては、炭素数1～5のものが挙げられる。

【0026】加水分解の触媒として用いられる酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、炭酸、リン酸や有機酸類、例えば蟻酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸等が挙げられる。また、アルカリとしては、アミン類、例えばアンモニア水、水酸化アンモニウム、重炭酸アンモニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。さらに、第4級アンモニウムのアルカリ中和塩類として、例えば水酸化ラウリルトリメチルアンモニウム等も有効である。

【0027】本発明のシリカ被覆酸化亜鉛粒子は、酸化亜鉛分散液中で上記ゾルーゲル法を用い、シリカ被覆膜を形成して実現することが可能である。酸化亜鉛表面上に形成されたシリカ被覆膜は SiO_2 を主成分とする無機質であり、酸化亜鉛に対する保護膜としての機能を持つ。つまり、酸化亜鉛粒子にシリカ被覆を施すことにより、酸化亜鉛の弱点であった耐薬品性を改善できる。それと共に、他の物質が酸化亜鉛表面に接触出来なくなるため、光触媒活性による他成分への悪影響を防ぐこともできる。

【0028】また、得られたシリカ被覆酸化亜鉛は、必要に応じて従来公知の粉碎や分級の技術で、所望の粒度に調節することが可能である。

【0029】本発明のシリカ被覆量は、酸化亜鉛に対して5～100重量%の範囲である。シリカの被覆の量が5重量%以下では、被覆量が十分でないために、分散の効果が表れず、十分な紫外線遮蔽の効果が得られない。さらに、光触媒活性の抑制にも効果的ではなかった。シリカ被覆量が100重量%を超える場合にもまた、酸化亜鉛に対するシリカ量が多すぎるために、UVA領域での紫外線遮蔽効果が低下する。さらに、吸油量が高くなるというシリカの特徴が強くなるため、基材等に対して高濃度で分散配合するのが困難となる。また、化粧料として配合すると、皮膚上でがさついた感じになってしまい、使用感の悪化という問題を引き起こすことが認められた。

【0030】本発明におけるシリカ被覆酸化亜鉛の粒径は、大部分の粒子が粒径0.1 μ 以上9.0 μ 以下の範囲内にあって、平均粒子径が0.5 μ 以上5.0 μ 以下の範囲内にあるべきである。このようなシリカ被覆酸化

亜鉛であれば、良好な紫外線遮蔽能が得られるばかりでなく、上述した被覆されていない酸化亜鉛の欠点が克服され得る。

【0031】粒径0.1 μ 未満の粒子では、粒子を製造するための分散効率が、極端に悪くなり分散のためのエネルギーに比べ紫外線遮蔽の効果は上がらないので、実用的でない。粒径9.0 μ を超える粒子が多くなると共に光吸収特性が悪くなる。しかし、この種の粒子の混入は、少量であれば許容できるので、粒径0.1 μ 未満の粒子と粒径9.0 μ を超える粒子が、それぞれ10重量%以下であれば十分に実施可能である。

【0032】また平均粒径が0.5 μ 未満であると、やはり、粒子を製造するための分散効率が、極端に悪くなる。また、平均粒径が5.0 μ を超えるものであれば透明性及び紫外線遮蔽の効果が悪化が認められる。

【0033】このような粒度分布のシリカ被覆酸化亜鉛は、製造工程条件、とくに酸化亜鉛の分散条件を選ぶことにより、容易に実現可能である。

【0034】本発明による酸化亜鉛を化粧料として配合した場合、シリカ被覆膜内に酸化亜鉛が内包されているので、酸化亜鉛が配合中の他の材料や皮膚に直接触れなくなる。このために配合中の他の材料や皮膚に対して、pHや光触媒活性による化学反応を起こすことがなく、従来、被覆していない酸化亜鉛が引き起こしていた、化学反応の結果生じる物質による皮膚刺激等も起こす恐れがない。また、pH変化への適応力が改善できるため、従来の酸化亜鉛では不可能だった配合の組み合わせが可能となった。

【0035】さらに、本発明による酸化亜鉛を化粧料として使用した場合、シリカ被覆膜は透明で吸油量が高いために、汗や皮脂の濡れによる、色のくすみや沈みといった化粧料の性能を損なう色変化が表れにくい。

【0036】また、本発明による酸化亜鉛を塗料、接着剤、樹脂成形品といった樹脂組成物としても配合可能である。シリカ被覆酸化亜鉛の樹脂組成物は、未処理の酸化亜鉛の持っている光触媒活性が抑えられているので、樹脂や着色剤といった周辺の材料に対する悪影響を引き起こさない。従って、酸化亜鉛の適用範囲を広げ、優れた紫外線遮蔽能を持った塗料、接着剤、樹脂成形品を得ることができる。

【0037】上記、樹脂組成物に使用される樹脂については以下のものが挙げられる。例えば塗料としては、アルキド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられ、接着剤としてはメラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられ、樹脂成形品としてはポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。

【0038】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定

されるものではない。

【0039】実施例1

酸化亜鉛100.0g、エチルセルロース（エトセル7、ダウケミカル（株）製）15.0gおよびイソプロピルアルコール285.0gを混合し、分散機を用いて30分間分散処理をして、25%酸化亜鉛分散液を調製した。

【0040】次に、テトラエトキシシラン170.0g（ SiO_2 として50.0g含有）、イソプロピルアルコール250.0g、アンモニア水2.0g、上記酸化亜鉛分散液全部、さらに水250.0gを順に加えて混合し、80℃でアルコキシドの加水分解を行い、反応が終了するまで攪拌を続けてシリカ層を酸化亜鉛表面に固着させた。

【0041】次にろ過を行い、アルコールと水でよく洗浄した後、乾燥を行い、それを粉砕機にかけて、シリカ被覆量49重量%、平均粒径2.5 μ 、粒径0.1 μ 未満、9.0 μ を超えるものが共に2重量%以下のシリカ被覆酸化亜鉛を得た。粒度分布の測定は、レーザ回折式粒度分布測定装置（島津製作所（株）製、SALD-1100）を用いて測定した。

【0042】実施例2

実施例1のテトラエトキシシラン170.0gを100.0gとし、新たにメチルトリメトキシシラン42.0g（ $\text{MeSiO}_{1.5}$ として20.5g含有）をテトラエトキシシランと同時に加え、実施例1と同様の方法で酸化亜鉛の処理を行い、同様のシリカ被覆量、及び粒径のシリカ被覆酸化亜鉛を得た。

【0043】実施例3

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛0.5gと分散媒体として、ひまし油99.5gとをホモミキサーで15分間分散し、シリカ被覆酸化亜鉛のスラリーを得た。

【0044】そのスラリーを0.1mm石英セルに入れ、光透過率を分光光度計（日本分光工業製Ubest-30）で測定したところ図1の結果を得た。

【0045】実施例4

実施例3のシリカ被覆酸化亜鉛0.5gに代えて、実施

例2のシリカ被覆酸化亜鉛0.5gを使い、実施例3の方法でシリカ被覆酸化亜鉛のスラリーを作り、光透過率を測定したところ図2の結果を得た。

【0046】比較例1

実施例3のシリカ被覆酸化亜鉛0.5gに代えて、シリカ被覆を行っていない酸化亜鉛0.5gを使い、実施例3の方法で未処理の酸化亜鉛のスラリーを作り、光透過率を測定したところ図3の結果を得た。

【0047】実施例3、実施例4及び比較例1より、シリカ被覆酸化亜鉛は、未処理の酸化亜鉛と比べて紫外部の遮蔽能が上がり、可視部はより透明になっていることが認められた。これは未処理品に比べシリカ被覆酸化亜鉛の分散状態が安定化し紫外線遮蔽剤として、より優れた適性を持っていることを示している。

【0048】実施例5

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛を染料Oil Red 6Bのアクリル樹脂溶解液に混合して塗料を作成し、その塗料をアルミ板上に10ミルのドクタープレードで塗布し、塗板の屋外暴露を5日間行い、暴露後の塗板の色差を測定した。

【0049】実施例6

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛に代わり、実施例2のシリカ被覆酸化亜鉛を使って実施例5と同様の方法で屋外暴露を5日間行い、暴露後の塗板の色差を測定した。

【0050】比較例2

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛にかわり本法にて処理を行っていない酸化亜鉛を使って実施例5と同様の方法で屋外暴露を5日間行い、暴露後の塗板の色差を測定した。

【0051】比較例3

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛を抜いて実施例5と同様の方法で屋外暴露を5日間行い、暴露後の塗板の色差を測定した。

【0052】実施例5、実施例6、比較例2、比較例3の結果を表1にまとめた。

【0053】表1：屋外暴露後の色差

	実施例5	実施例6	比較例2	比較例3
ΔE	0.21	0.36	3.05	0.15

【0054】以上の結果が得られたが、色差の ΔE は暴露前後における色変化の程度を表しており、この値が大きいほど、暴露前後で塗板の色が大きく違っていることを示している。この色の変化は、屋外暴露による染料の退色によるものであるもので、酸化亜鉛が含まれていないものより、含まれているものの退色の度合いが大きいということは、酸化亜鉛の光触媒活性による影響が原因である。

【0055】表1より光触媒活性による染料の劣化度合いは、未処理の酸化亜鉛ではかなりの劣化が認められるが、実施例5、実施例6のシリカ被覆酸化亜鉛においてはあまり劣化が認められない。比較例3の酸化亜鉛を入れないものとあまり差がないことから、酸化亜鉛の光触媒活性は本法のシリカ被覆により抑えられることを示している。

【0056】実施例7

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛1.0gと分散媒体として流動パラフィン99gとを、1.5mmガラスビーズ80gを加えペイントコンディショナー（レッドデビル社製）で分散を行い、5分後、30分後、60分後の370nmでの透過率を測定した。

【0057】実施例8

実施例2のシリカ被覆酸化亜鉛を用いて、実施例7と同

分散時間	実施例7	実施例8	比較例4
5分間	19%	21%	52%
30分間	17%	15%	26%
60分間	15%	16%	24%

【0060】以上の結果より、実施例7、実施例8については分散初期より紫外線遮蔽力に優れているが、比較例4は、分散初期には紫外線遮蔽力が弱く60分分散後でもシリカ被覆処理を行ったものに及ばない。これは、シリカ被覆処理により分散性が改良されたことを示している。

【0061】実施例9

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛25gとオレイン酸75gを秤取して、5分間混合攪拌を行い、その状態を観察した。

【0062】実施例10

実施例2のシリカ被覆酸化亜鉛25gとオレイン酸75gを秤取して、5分間混合攪拌を行い、その状態を観察した。

【0063】比較例5

未処理の酸化亜鉛25gとオレイン酸75gを秤取し

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛
タルク
酸化チタン
でんぷん
ステアリン酸マグネシウム
流動パラフィン
ミリスチン酸イソプロピル
防腐剤
香料

40.0重量部
44.9
5.0
2.0
3.0
3.0
2.0
0.05
0.05

【0068】タルクと顔料成分をブレンダーで混合する。これに残りの粉体を添加してよく混合してから結合剤、防腐剤を加え、調色した後香料を噴霧し均一に混ぜる。これを粉碎機で粉碎した後、ふるいを通して中皿に圧縮成型する。

【0069】実施例12

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛にかわり、実施例2のシリカ被覆酸化亜鉛を用いてパウダーファウンデーションを実施例11の方法にて作成した。

【0070】比較例6

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛にかわり、未処理の酸化粉体

様の方法で分散して測定を行った。

【0058】比較例4

未処理の酸化亜鉛を用いて、実施例7と同様の方法で分散して測定を行った。

【0059】実施例7、実施例8、比較例4の結果を表2にまとめた。

表2：370nmの透過率

て、5分間混合攪拌を行い、その状態を観察した。

【0064】実施例9、実施例10のシリカ被覆酸化亜鉛には、混合時及び経時的に変化が見られなかったが、比較例5の未処理の酸化亜鉛では、混合するやいなやオレイン酸との反応により凝集固化した。

【0065】未処理の酸化亜鉛は、高級脂肪酸と反応し亜鉛塩を形成することが知られており、比較例5においてもオレイン酸との混合と同時に塩を形成し、凝集固化を引き起こすが、本法のシリカ被覆によって耐薬品性が改善され、オレイン酸と混合しても安定な酸化亜鉛を得ることができた。

【0066】実施例11

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛を用いてパウダーファウンデーションを下記の配合にて作成した。

【0067】

亜鉛を用いてパウダーファウンデーションを実施例11の方法にて作成した。

【0071】比較例6は、化粧膜に青白さや白浮きを生じるため、自然な仕上がり感を得ることができなかった。それに対して、本発明に係わる実施例11、12は、透明感があり、仕上がりが良好で、紫外線遮蔽効果にも優れたものであった。

【0072】実施例13

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛を用いてO/W乳化型ファウンデーションを下記の配合にて作成した。

【0073】

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛	5.0重量部
タルク	3.0
ベンガラ	0.5
酸化チタン	0.6
水相	
ベントナイト	0.5
モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン	0.9
トリエタノールアミン	1.0
プロピレングリコール	10.0
精製水	56.4
油相	
ステアリン酸	3.0
イソヘキサデシルアルコール	7.0
モノステアリン酸グリセリン	2.0
液状ラノリン	2.0
流動パラフィン	8.0
防腐剤	0.05
香料	0.05

【0074】水性の増粘剤であるベントナイトを分散したプロピレングリコールを精製水に加え70℃でホモミキサー処理した後、残りの水性成分を添加し十分に攪拌する。これに十分混合粉砕された粉体部を攪拌しながら添加し、70℃でホモミキサーで処理する。つぎに70～80℃で加熱溶解された油相を徐々に添加し70℃でホモミキサー処理する。これを攪拌しながら冷却し45℃で香料を加え室温まで冷却する。

【0075】実施例14

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛にかわり、実施例2のシリカ被覆酸化亜鉛を用いてO/W乳化型ファンデーションを実施例13の方法にて作製した。

【0076】比較例7

実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛にかわり、未処理の酸化亜鉛を用いてO/W乳化型ファンデーションを実施例13の方法にて作成した。

【0077】比較例7は、化粧膜に青白さや白浮きを生じるため、自然な仕上がり感を得ることができなかった。

た。それに対して、本発明に係わる実施例13、14は、透明感があり、仕上がりが良好で、紫外線遮蔽効果にも優れたものであった。

【0078】

【発明の効果】本発明のシリカ被覆酸化亜鉛は、可視領域の透明性が高い状態で紫外領域の遮蔽効果が優れており、安全で耐薬品性に優れ、光触媒活性も抑えられている。また、本発明のシリカ被覆酸化亜鉛を配合した塗料、接着剤、成形材料といった樹脂組成物や化粧料は、優れた紫外線遮断効果を示し、酸化亜鉛により透明性を損なわれることがない。

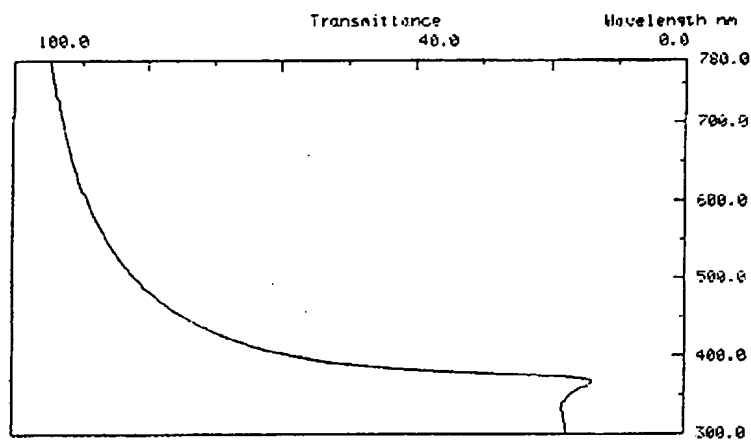
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3のシリカ被覆酸化亜鉛における光透過率と、波長との関係を示す曲線図である。

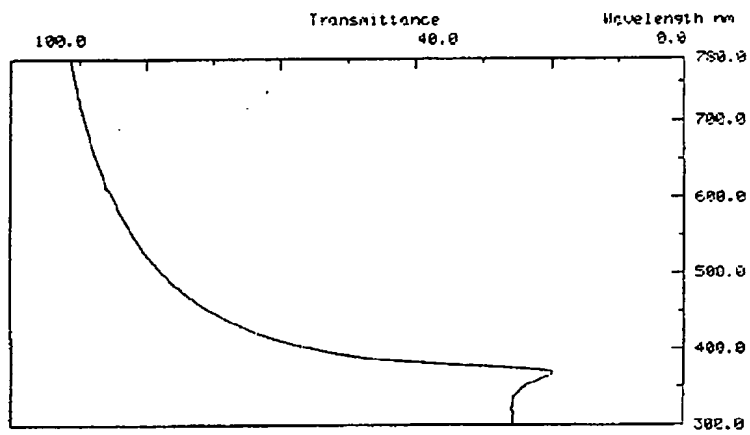
【図2】実施例4のシリカ被覆酸化亜鉛における光透過率と、波長との関係を示す曲線図である。

【図3】比較例1のシリカ被覆酸化亜鉛における光透過率と、波長との関係を示す曲線図である。

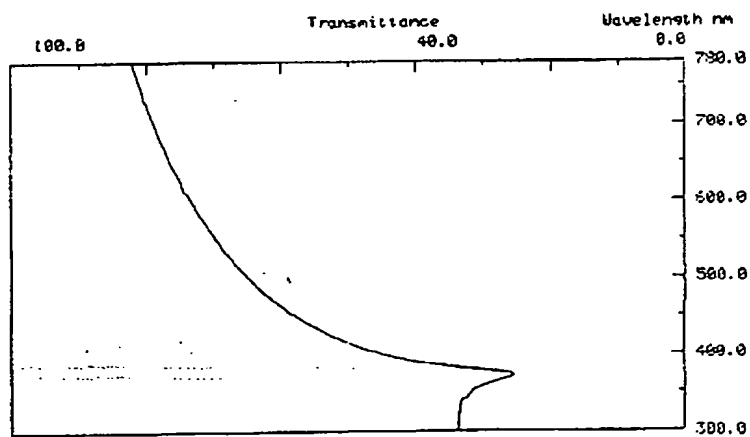
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C O 9 D 7/12

C O 9 D 7/12

Z

C O 9 J 11/04

C O 9 J 11/04

(72) 発明者 坂井 和夫

兵庫県川西市小花 2 丁目 23 番 2 号 富士色
素株式会社内

(72) 発明者 上田 勉

兵庫県川西市小花 2 丁目 23 番 2 号 富士色
素株式会社内